

⑤1

Int. Cl. 2:

**C 08 K 5/**

C 08 J 3/22

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



**DT 25 22 986 A 1**

①1

# **Offenlegungsschrift 25 22 986**

②1

Aktenzeichen: P 25 22 986.1

②2

Anmeldetag: 23. 5. 75

④3

Offenlegungstag: 9. 12. 76

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

⑤4

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Pigmentzubereitungen für die Einfärbungen von Kunststoffen

⑦1

**Anmelder:** Bayer AG, 5090 Leverkusen

⑦2

**Erfinder:** Panek, Peter, Dr.; Woditsch, Peter, Dr.; 4150 Krefeld;  
Ritter, Wolfgang, Dr., 4000 Düsseldorf

2522986

Zentralbereich  
Patente, Marken  
und Lizenz

Gr/IK

509 Leverkusen, Bayerwerk

22. Mai 1975

## Verfahren zur Herstellung von Pigmentzubereitungen für die Einfärbungen von Kunststoffen

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Pigmentzubereitungen aus Polymeren und darin verteilten Pigmenten für die Einfärbung von Kunststoffen.

Kunststoffe werden im allgemeinen mit Pigmenten eingefärbt. Eine einwandfreie Zer- und Verteilung pulverförmiger Pigmente in Kunststoffen ist schwierig, insbesondere bei Folien, Hohlkörpern, Monofilern u. a.; unzerteilte Pigmentagglomerate sind als Stippen erkennbar, schlecht verteilte Pigmente ergeben ungleichförmige Einfärbungen. Meist wird auch die optimale Wirksamkeit der Pigmente nicht voll ausgenutzt.

Deshalb färbt der Kunststoffverarbeiter oder -hersteller Kunststoffe auch mit Produkten ein, die die Pigmente in vordispersierter Form enthalten (sogenannte Pigmentzubereitungen, Pigmentkonzentrate, Masterbatches oder **Pigmentpräparationen**).

Die Herstellung der Pigmentzubereitungen kann nach mehreren bekannten Verfahren erfolgen. Man kann so vorgehen (s. Ull-

Le A 16 381

- 1 -

609850/1014

mann, "Encyklopädie der technischen Chemie", 3/11, Seite 84 (1960)), daß ein ungefärbtes Kunststoffgranulat zunächst mit pulverförmigen Pigmenten auf geeigneten Mischaggregaten, wie z. B. Taumel- bzw. Rollmischern, vorgemischt wird, wobei das Pigment auf der Kunststoffoberfläche haften bleibt. In einem zweiten Arbeitsgang wird dann das vorgemischte Material in geeigneten Dispergiergeräten, z. B. Extrudern, aufgeschmolzen, wobei gleichzeitig eine homogene Dispergierung im Kunststoffmaterial erreicht werden soll.

Im allgemeinen ist aber mit Extrudern die Herstellung von Pigmentzubereitungen mit sehr hohen Pigmentkonzentrationen (über 50 %) wegen auftretender Dispergierprobleme schwierig. In solchen Fällen werden kontinuierlich und diskontinuierlich arbeitende Innenkneten eingesetzt. Die Komponenten Pigment und Kunststoff werden dabei gleichzeitig in den Kneten gegeben und nach der gewünschten Dispergierzeit das anfallende Farbkonzentrat entnommen.

Bei Verwendung von diskontinuierlich arbeitenden Knetern muß in einem weiteren Arbeitsgang die in großen Brocken anfallende Pigmentzubereitung noch zerkleinert werden.

Die aufgeführten Verfahren sind apparativ aufwendig und erfordern den Einsatz kostspieliger Dispergieraggregate. Da außerdem das Einkneten der Pigmentpulver in das entsprechende Trägermaterial in der Hitze erfolgt, besteht die Gefahr einer Schädigung von Trägermaterial und Pigment. Die mechanische Beanspruchung in Knetern und ähnlichen Dispergiergeräten kann ebenfalls zu einer Schädigung empfindlicher Kunststoffe führen, z. B. durch Abbau des Molekulargewichts.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Pigmentzubereitungen ist der britischen Patentschrift 954 938 zu entnehmen. Es wird dabei von einem fertigen Pigment ausgegangen, das vor

## - 3 .

der Herstellung der Präparation durch eine zusätzliche Behandlung, in diesem Falle eine Feindispergierung durch Naßvermahlung, in eine anwendungstechnisch günstigere Form gebracht werden muß. Dieses Pigment wird mit einer wäßrigen Polyvinylchlorid-Suspension gemischt und die Suspension durch Erhitzen oder Elektrolytzusatz koaguliert, filtriert, gewaschen und getrocknet.

Die bei Einsatz fertiger Pigmente zusätzlichen Verfahrensschritte Redispergierung und anschließende Feindispergierung der Pigmente durch Naßvermahlung können nach der in der deutschen Offenlegungsschrift 1 644 210 beschriebenen speziellen Methode zur Herstellung von Azopigment-Zubereitungen für die Polyvinylchlorid-Einfärbung entfallen, weil die Herstellung der Pigmentzubereitungen in den Herstellungsprozeß (bei der Kupplung oder Verlackung) des Farbstoffes gelegt werden kann.

Ferner betrifft die deutsche Offenlegungsschrift 2 204 223 ein Verfahren zur Herstellung von Pigmentzubereitungen, bei dem die Herstellung der Pigmentzubereitungen während der Herstellung oder Formulierung organischer oder anorganischer Pigmente unter Zugabe eines dispergierten oder suspendierten Äthylen-Polymerisates und Zusatz von Alkalisilikaten in Mengen von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Pigmentzubereitung, erfolgt.

Aus den nach den beiden deutschen Offenlegungsschriften 1 644 210 und 2 204 223 erhaltenen Pigment-Polymer-Suspensionen werden die Pigmentzubereitungen durch Erhitzen und/oder nach Koagulation, Abfiltrieren, Waschen mit Wasser bis zur Neutralreaktion, Trocknen und Mahlen erhalten.

Nach der deutschen Offenlegungsschrift 2 204 223 ist die Herstellung von Pigmentzubereitungen, die eine Verarbeitung zu Polyäthylenfolien mit gleichmäßiger, stippenfreier

. 4 .

Färbung und gleichzeitig glatter Oberfläche erlauben, ferner nur möglich unter Zugabe von Alkalisilikaten in Mengen von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Pigmentzubereitung. Ohne Alkalisilikatzusatz sind die Pigmentzubereitungen deutlich weniger opak und enthalten zahlreiche feinere und gröbere Pigmentstippen. Die Oberfläche derartiger Folien ist rau.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Pigmentzubereitungen bereitzustellen, das ohne die bisher bei der Bereitung anorganischer Pigmente enthaltender Pigmentzubereitungen notwendigen Verfahrensschritte Koagulation, Abfiltrieren, Waschen und Mahlen bzw. ohne Zugabe von Alkalisilikaten auskommt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Pigmentzubereitungen durch Vermischen von wäßrigen Polymersuspensionen und anorganischen Pigmenten und anschließendes Trocknen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine während der Herstellung oder Formulierung der Pigmente anfallende wäßrige Pigmentsuspension oder -paste mit mindestens 30 Gew.-% Pigment, gegebenenfalls in Gegenwart eines Dispergierhilfsmittels, mit einer wäßrigen Polymersuspension mit 30 bis 70 Gew.-%, bevorzugt mehr als 40 Gew.-%, Polymer intensiv vermischt und die resultierende Suspension anschließend bei Temperaturen von 30 bis 200°C sprühtrocknet.

Indem erfindungsgemäß die Herstellung der Pigmentzubereitung in Gegenwart geeigneter Polymerer als Trägermaterialien in den Herstellungs- oder Formulierungsprozeß der Pigmente verlegt wird, bleibt die während der Pigmentherstellung vorhandene, besonders gute Dispergierbarkeit der Pigmente erhalten, so daß sie sich besonders homogen mit der wäßrigen Polymersuspension vermischen lassen. Es ist also nach dem erfindungsgemäßen Verfahren unnötig, vor der Herstellung der Pigmentpräparation eine gesonderte Mahlung oder Feindispergierung der Pigmente vorzunehmen, wie dies bei der Verwen-

Le A 16 381

- 4 -

609850/1014

## . 5.

dung fertiger Pigmente durch die bei der Isolierung und Trocknung unvermeidbare Agglomeratbildung unumgänglich ist.

Die Zugabe der Polymersuspension als Trägermaterial für die Pigmentzubereitung erfolgt an geeigneter Stelle der Pigmentherstellung, beispielsweise nach einer bekannten anorganischen Nachbehandlung mit Aluminiumoxid-Aquaten und/oder Siliciumdioxid-Aquaten, und führt durch die Sprühtrocknung in einem einfachen Arbeitsgang zu einem fertigen, für die Weiterverarbeitung in Kunststoffen geeigneten Produkt. Die technisch aufwendigen zusätzlichen Verfahrensschritte, wie Koagulation, Isolieren durch Abfiltrieren, Waschen der Feststoffe bis zur Neutralreaktion des Filtrats **und Mahlung sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren überflüssig.**

Eine Granulierung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren anfallenden feinteiligen Pigmentzubereitung ist möglich, jedoch lassen sich die Bedingungen im Sprühtrockner in einfacher Weise so einstellen, daß die Pigmentzubereitungen unmittelbar mit den gewünschten Teilchengrößen anfallen.

Als Polymere für die Polymersuspensionen beim erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition erhaltbare thermoplastische Kunststoffe, die entweder direkt oder aber durch Dispergieren in Wasser oder in wäßrigen Lösungen in Gegenwart von Dispergierhilfsmittel in Suspensionsform erhalten werden. Die Polymeren sollen möglichst ein mittleres Molekulargewicht zwischen ca. 2000 bis 40 000 besitzen.

Beispielsweise werden genannt die Homo- und/oder Copolymerisate von Vinylmonomeren, wie Äthylen, Propylen, Buten-1, 4-Methylpenten-1; Diene wie Butadien-1,3, Isopren, 2-Chlorbutadien-1,3; Styrol, alpha-Methylstyrol; (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylate, wie Methyl-, Äthyl- und Butyl(meth)acrylat, (Meth)acrylamid, (Meth)-acrylnitril; Vinylester wie Vinyl-

## . 6 .

acetat und Vinylpropionat; Vinyläther, wie Methyl- und Äthylvinyläther; Vinylketone, wie Methylvinylketon und Methylisopropenylketon; Vinylchlorid, Vinylidenchlorid; Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Fumarsäure. Des weiteren sind zu nennen Polylactame, wie Polyamid-6, Polyester, Polyamide, wie Polyamid-6,6, Polyurethane, sowie auch mehrphasige Kunststoffe wie ABS-Polymere. Bevorzugt werden wäßrige Suspensionen von Polyäthylen, Äthylen-Vinylacetat-Copolymeren, Polypropylen, Polystyrol und Polyvinylchlorid, wie z. B. wäßrige Polyäthylensuspensionen mit niederen bis mittleren Molekulargewichten zwischen 2000 bis 40 000, einem Erweichungspunkt von 109 bis 112°C. Die mittleren Teilchengrößen der in Suspensionsform vorliegenden Polymeren soll zwischen etwa 0,01 und 20  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 0,05 und 10  $\mu\text{m}$  liegen. Der Gewichtsanteil des Polymeren in der fertigen Pigmentzubereitung liegt zwischen etwa 20 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 30 und 40 Gew.-%.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind alle anorganischen Pigmente und Füllstoffe geeignet, wie z. B. Titandioxid mit Anatas- oder Rutilstruktur, magnetische und unmagnetische Eisenoxide, Chromoxide, Zinksulfide, Cadmiumsulfide, sowie anorganische Füllstoffe, wie Magnesiumtitanate und feinteilige Titandioxidhydrolysate.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Zugabe der organischen Polymersuspension zum Pigment vor dessen Isolierung aus der wäßrigen Phase. Bei Titandioxid-Pigmenten erfolgt die intensive Vermischung mit dem organischen Polymeren am Ende der anorganischen Nachbehandlung, beispielsweise mit Aluminiumoxid-Aquat.

Bevorzugt werden wäßrige Pigmentsuspensionen mit Feststoffgehalten von mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt solche mit mehr als 40 Gew.-% Pigment mit der organischen

. 7 .

Polymersuspension mit Konzentrationen von mehr als 40 Gew.-% Polymer vermischt. Um die hochgewichtsprozentigen Pigmentsuspensionen in einem für die Vermischung mit dem organischen Polymeren möglichst verflüssigten Zustand einzusetzen, ist es möglich, die für die Herstellung von hochprozentigen Pigmentsuspensionen bekannten verflüssigend wirkenden Dispergierhilfsmittel, wie z. B. Polyphosphate der Alkalimetalle (DT-OS 1 592 409, DT-AS 1 264 062, DT-AS 1 116 636) Ligninsulfonate (DT-OS 2 322 928) und/oder basische Salze dreiwertiger Metalle, wie z. B. basisches Aluminiumsulfat, -nitrat, -chlorid (DT-OS 2 249 678) einzusetzen. Mit derartigen verflüssigend wirkenden Zusatzstoffen können die am Ende der Pigmentherstellung erhaltenen Filterkuchen, die eine möglichst hohe Feststoffkonzentration aufweisen sollen, in einfacher Weise wieder verflüssigt werden. Die hierzu notwendigen Mengen an Zusatzstoff liegen zwischen etwa 0,02 und 2 Gew.-% verflüssigend wirkender Zusatzstoff, bezogen auf Pigment.

Um darüber hinaus eine gute Verteilung der Pigmente in der wäßrigen Suspension zu erzielen, können dieser vor Einführung der Polymersuspension zusätzlich bekannte Dispergierhilfsmittel in Mengen zwischen etwa 0,02 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des eingesetzten Pigmentes, zugefügt werden.

Als Dispergierhilfsmittel kommen alle an sich bekannten Substanzen infrage, die wegen ihres Verbleibens in der fertigen Pigmentzubereitung die Dispergierung der Pigmente in dem thermoplastischen Trägermaterial bzw. in dem einzufärbenden Kunststoff nicht negativ beeinträchtigen, aber die Pigmentverteilung in der wäßrigen Phase verbessern, wie z. B. Polyphosphate der Alkalimetalle, Alkylamine, Alkanolamine, fettsaure Alkali- und/oder Ammoniumsalze, Alkalimetallpolyacrylate.

Die bei der Sprühtrocknung in Pulver- oder Granulatform an-



-8-

fallende Pigmentzubereitung ist zum Einfärben von Kunststoffen unmittelbar geeignet.

Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren beispielhaft erläutert. Sofern dabei nichts anderes angegeben ist, bedeuten Teile, Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente.

Beispiel 1:

500 Teile eines wäßrigen, 60 Gew.-% Titandioxid enthalten- den Trockenfilterschlammes ( $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -nachbehandelt) wurden mit 0,9 Teilen Natriumpolyphosphat intensiv vermischt und unter Rühren 500 Teilen einer wäßrigen Polyäthylensuspension (40 Gew.-% Feststoff mittleres Molgewicht ca. 30 000; Erweichungspunkt 109 - 112°C) zugefügt. Nach einer Rührzeit von weiteren 30 Minuten wurde das Gemisch geteilt und unter folgenden Bedingungen sprühgetrocknet:

- a) Die Verdüsung der vereinigten wäßrigen Phasen erfolgte mittels einer Nubilosa-Zweistoffdüse (Durchmesser 1,5 mm) und einem Zerstäubungsdruck von 1,5 bar. Die Gastemperaturen in dem Sprühtrockner betrugen:  
Eintrittstemperatur 205°C, Austrittstemperatur 85 - 90°C.  
Es wurde eine körnige Pigmentzubereitung (mittlerer Teilchendurchmesser ca. 1 - 2 mm) erhalten, bestehend aus 60 Gew.-% Titandioxid und 40 Gew.-% Polyäthylen.
- b) Es wurden die folgenden Trockenbedingungen eingehalten:  
Nubilosa-Zweistoffdüse (Durchmesser 1,5 mm),  
Zerstäubungsdruck 5,0 bar,  
Gaseintrittstemperatur in den Sprühtrockner 170°C,  
Gasaustrittstemperatur aus dem Sprühtrockner 52°C.  
Es wurde eine feinteilige Pigmentzubereitung (mittlerer Teilchendurchmesser ca. 200  $\mu\text{m}$ ) mit der in Beispiel 1 A angegebenen Zusammensetzung erhalten.

## .9.

Di nach den Beispielen 1 a) und 1 b) erhaltenen Proben wurden in Polyäthylengranulat (Dichte  $0.92 \text{ g/cm}^3$ : Schmelzindexbereich (190/2)  $0.4-0.6 \text{ g/10 min}$ ) geprüft. Dazu wurden 100 Teil Polyäthylen mit den zur Erzielung einer Pigmentkonzentration von 2 Gew.-% (bezogen auf die Folie) entsprechenden Mengen Pigmentzubereitung gemischt, einmal bei etwa  $225^\circ\text{C}$  extrudiert (Schneckenpresse S 30 mit Zentralblaskopf, Fa. Reifenhäuser) und zu Folien verblasen.

Unter diesen Versuchsbedingungen wurden von allen verarbeiteten Proben stippenfreie, gleichmäßig opake Folien erhalten, in denen das Titandioxid in gut ver- und zerteilter Form vorlag.

Beispiel 2:

500 Teile des Titandioxidschlammes aus Beispiel 1 wurden anteilweise in 500 Teile der in Beispiel 1 beschriebenen Polyäthylensuspension eingetragen und das Gemisch nach beendeter Zugabe noch 30 Minuten unter Rühren homogenisiert. Die Isolierung der Feststoffe erfolgte durch Sprühtrocknung nach den in Beispiel 1 b) angegebenen Bedingungen und führte zu einer Pigmentzubereitung, die aus 60 Gew.-% Titandioxid und 40 Gew.-% Polyäthylen bestand. Bei der Verarbeitung des Produktes in einem Einwellenextruder mit Zentralblaskopf (Arbeitsweise siehe Beispiel 1) wurde eine Folie erhalten, in der das Titandioxid in einwandfrei zer- und verteilter Form vorlag.

Beispiel 3:

375 Teile der in Beispiel 1 beschriebenen Polyäthylensuspension wurden mit einem Gemisch aus 583 Teilen des in Beispiel 1 beschriebenen Titandioxidschlammes und 1,0 Teilen

. 10 .

Natriumpolyphosphat unter intensivem Rühren versetzt. Nach einer Rührzeit von weiteren 30 Minuten wurde das Gemisch wie in Beispiel 1 b) angegeben sprühgetrocknet. Die erhaltene Pigmentzubereitung bestand aus 70 Gew.-% Titandioxid und 30 Gew.-% Polyäthylen und eignete sich unter den in Beispiel 1 angegebenen Versuchsbedingungen gut zur Herstellung pigmentierter Polyäthylenfolien. Auch hier wurden stippenfreie, gleichmäßig opake Folien erhalten bei guter Zer- und Verteilung des Titandioxids.

#### Beispiel 4:

Zu 500 Teilen der in Beispiel 1 näher beschriebenen Polyäthylensuspension wurden unter Rühren 517,5 Teile eines wäßrigen CdS-Gelbpigmentschlammes (Feststoffgehalt von 58,0 Gew.-%) hinzugefügt und das Gemisch anschließend 30 Minuten unter Rühren homogenisiert. Nach der Sprühtrocknung unter den in Beispiel 1 b) angegebenen Bedingungen wurde eine Pigmentzubereitung aus 60 Gew.-% CdS Gelb und 40 Gew.-% Polyäthylen erhalten, die sich wie in Beispiel 1 beschrieben zu stippenfreien, gleichmäßig farbstarken Polyäthylenfolien bei guter Ver- und Zerteilung des Pigmentes verarbeiten ließ.

#### Beispiel 5:

522 Teile eines wäßrigen Cd(S,Se) Orange-Pigmentschlammes (Feststoffgehalt 57,45 Gew.-%) wurden anteilweise in 500 Teile der in Beispiel 1 beschriebenen Polyäthylensuspension eingetragen und das Gemisch nach einer Nachrührzeit von 30 Minuten wie in Beispiel 1 b) angegeben sprühgetrocknet.

Bei der Verarbeitung der Pigmentzubereitung (60 Gew.-% Cd(S, Se) Orange, 40 Gew.-% Polyäthylen) in einem Einwellenextruder mit Zentralblaskopf, nach der in Beispiel 1 ange-

.M.

gegebenen Arbeitsweise, wurde eine Folie erhalten, in der das Pigment in einwandfrei zer- und verteilter Form vorlag.

#### Beispiel 6:

853 Teile einer wäßrigen Eisenoxid-Direktrot-Suspension, hergestellt nach der deutschen Offenlegungsschrift 2 249 274 mit einem Feststoffgehalt von 32,5 Gew.-%, wurden mit 500 Teilen der in Beispiel 1 beschriebenen Polyäthylensuspension unter Rühren vermischt und nach beendeter Vereinigung der Komponenten 30 Minuten nachgerührt. Durch Sprühtrocknung der vereinigten wäßrigen Phasen nach den in Beispiel 1 b) angegebenen Bedingungen wurde eine Pigmentzubereitung aus 60 Gew.-% Eisenoxid-Direktrot und 40 Gew.-% Polyäthylen erhalten. Bei der Verarbeitung des Produktes in Polyäthylengranulat nach Beispiel 1 wurden stippenfreie, gleichmäßig pigmentierte Folien erhalten.

#### Beispiel 7:

Zu Vergleichszwecken wurde eine Pigmentzubereitung entsprechend dem Beispiel 4 der deutschen Offenlegungsschrift 2 204 223 hergestellt unter Verwendung von 600 Teilen der mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 50 Gew.-% verdünnten  $\text{TiO}_2$ -Suspension aus Beispiel 1. Die Pigmentsuspension wurde mit Trinkwasser mittlerer Härte und nach Einstellen des pH-Wertes mit verdünnter Natronlauge auf pH 8,5 mit 25 Teilen einer Natronwasserglaslösung mit 360 g/l  $\text{SiO}_2$  und 120 g/l  $\text{Na}_2\text{O}$  verrührt. Nach einer Nachrührzeit von 15 Minuten wurden 455 Teile der in Beispiel 1 beschriebenen Polyäthylensuspension zugegeben, weitere 15 Minuten lang mit einem einfachen Blattrührer gerührt und die Mischung tropfenweise mit 250 Teilen einer 1 n-Salzsäure versetzt. Das entstandene Koagulat wurde abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen, bei

- 16 -

60°C getrocknet und anschließend einer Mahlung unterzogen. Die nach diesem Verfahren erhaltene Pigmentzubereitung, mit einem Polyäthylenanteil von 40 Gew.-%, läßt sich nach dem in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen zur Herstellung von Polyäthylenfolien einsetzen. Ebenso wie bei Verwendung der nach den Beispielen 1 bis 3 und 4 bis 6 ohne zusätzliche Verfahrensschritte wie Waschen, Trocknen und Mahlen erhaltenen Pigmentzubereitungen wird auch bei der Einarbeitung dieses Materials eine gleichmäßig opake, stippenfreie Folie erhalten.

#### Beispiel 8:

347 Teile des Titandioxidschlammes aus Beispiel 1 aber mit einem  $\text{TiO}_2$ -Gehalt von 57,6 Gew.-% wurden mit einem Teil Natriumpolyphosphat versetzt und anteilweise in 260,5 Teile einer Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid und Polyäthylen enthaltende wäßrige Polymersuspension, mit einem Feststoffgehalt von 51 % und einer mittleren Teilchengröße von 0,1  $\mu\text{m}$  eingetragen. Nach beendeter Zugabe wurde das Gemisch 30 Minuten unter Rühren homogenisiert und anschließend durch Sprühtrocknung nach den in Beispiel 1 b) angegebenen Bedingungen eine Pigmentzubereitung erhalten mit 60 Gew.-% Titandioxid.

Die Verarbeitung der Pigmentzubereitung erfolgte in Polystyrol mit einer Pigmentkonzentration von 2 Gew.-% (bezogen auf die Folie) und einer Verarbeitungstemperatur von 220 °C in einer Schneckenpresse S 25 mit Zentralblaskopf der Fa. Reifenhäuser. Nach dem Verblasen wurden stippenfreie Folien bei guter Zer- und Verteilung des Titandioxids erhalten.

#### Beispiel 9:

377 Teile einer Polyvinylalkohol-Maleinsäuredibutylester-Suspension mit einem Feststoffgehalt von 53 Gew.-% und einer

- 13 -

mittleren Teilchengröße von 0,3 bis 2,0  $\mu\text{m}$  wurden anteilweise mit 347 Teilen des in Beispiel 1 angegebenen Titandioxidschlammes, aber mit einem  $\text{TiO}_2$ -Gehalt von 57,6 Gew.-% und einem Teil Natriumpolyphosphat unter Rühren versetzt. Nach einer Rührzeit von 30 Minuten wurde das Gemisch wie in Beispiel 1 b) angegeben sprühgetrocknet. Die erhaltene Pigmentzubereitung bestand aus 50 Gew.-% Titandioxid und eignete sich unter den in Beispiel 8 angegebenen Versuchsbedingungen gut zur Herstellung pigmentierter Polystyrolfolien. Auch hier wurden stippenfreie, gleichmäßig opake Folien erhalten bei guter Zer- und Verteilung des Titandioxids.

Patentansprüche:

. 14 .

- 1) Verfahren zur Herstellung von Pigmentzubereitungen durch Vermischen von wäßrigen Polymersuspensionen und anorganischen Pigmenten und anschließendes Trocknen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine während der Herstellung oder Formulierung der Pigmente anfallende wäßrige Pigmentsuspension oder -paste mit mindestens 30 Gew.-% Pigment gegebenenfalls in Gegenwart eines Dispergierhilfsmittels mit einer wäßrigen Polymersuspension mit 30 bis 70 Gew.-% Polymer intensiv vermischt und die resultierende Suspension anschließend bei Temperaturen von 30 bis 200°C sprühtrocknet.
- 2) Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere Homo- und/oder Copolymerisate von Vinylmonomeren, Dienen, Styrol, (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylaten, (Meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril, Vinylester, Vinyläther, Vinylketonen, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure oder Fumarsäure sind.
- 3) Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymeren Polylactame, Polyester, Polyamide, Polyurethane oder ABS-Polymere sind.
- 4) Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Polyäthylensuspension mit Molekulargewichten zwischen 2000 bis 40 000 eingesetzt wird.
- 5) Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die mittleren Teilchengrößen der in Suspensionsform vorliegenden Polymeren zwischen etwa 0,01 und 20  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 0,05 und 10  $\mu\text{m}$  liegen.
- 6) Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischung von Pigmentsuspension und

<sup>-15.</sup>  
Polymersuspension zwischen etwa 0,02 und 2 Gew.-% verflüssigend wirkende Zusatzstoffe, bezogen auf Pigment, zugesetzt werden.

7) Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischung aus Pigmentsuspension und Polymersuspension Dispergierhilfsmittel in Mengen zwischen etwa 0,02 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des eingesetzten Pigmentes, zugefügt werden.

Le A 16 381

- 15 -

609850/1014